

Über 2,4-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydro- benzopyrylocyanine

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HANS-DIETER KIRNER
aus Waldshut (Deutschland)

1958

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1961



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546715_0086

Über 2,4-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydro- benzopyrylocyanine

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HANS-DIETER KIRNER

aus Waldshut (Deutschland)



Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1961

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der Herren Professoren Dr. R. WIZINGER und PD. Dr. H.
ZOLLINGER.

Basel, den 20. Mai 1958

Prof. Dr. K. MEYER
Dekan

Herrn HANS-DIETER KIRNER wurde von der Philosophisch-Natur-
wissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 20. Mai 1958
erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 20. Mai 1958 genehmigten
Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit
dem Titel:

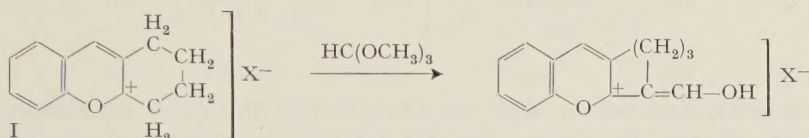
«Über 2,4-Diphenyl-tetrahydrobenzopyrylocyanine»

kann eingesehen oder entliehen werden:

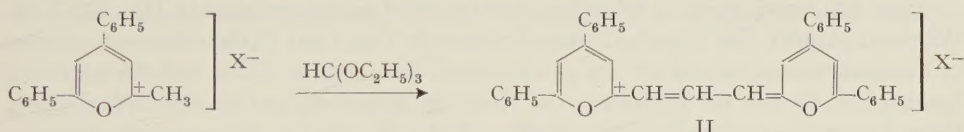
1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Über 2,4-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzopyrilo-cyanine I

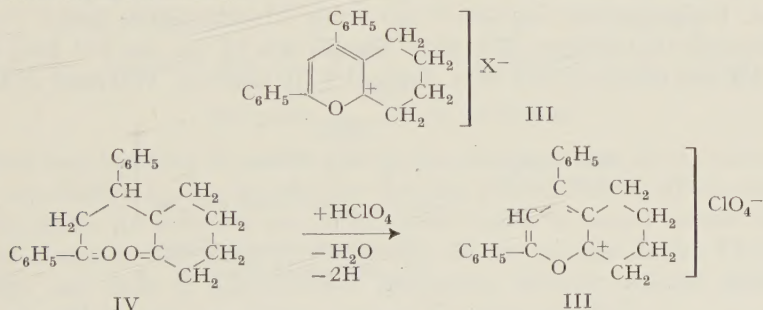
2-Methyl-benzopyryliumsalz liefert bei der Kondensation mit Orthoameisensäure-ester das entsprechende Trimethin. Dagegen bleibt beim Tetrahydroxanthyliumsalz, welches sich vom 2-Methyl-benzopyryliumsalz durch Einführung eines Ringschlusses zwischen der Methylgruppe und dem β -C-Atom ableitet, die Kondensation zunächst bei der Stufe 1:1, also der ω -Aldehydstufe stehen (vgl. S. 1708, Mitteilung von STEVENS & WIZINGER):



Wie aus 2-Methyl-benzopyryliumsalz erhielten RIESTER & WIZINGER auch aus 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz sofort das symmetrische Trimethin II²⁾.



Nun interessierte uns die Frage, ob beim 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz die Einführung des Ringschlusses zwischen Methylgruppe und β -C-Atom zum 2,4-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzopyryliumsalz (III) auch bewirkt, dass sich der ω -Aldehyd leicht fassen lässt, und ob dieser sich weiter zum symmetrischen Cyanin kondensieren lässt oder nicht.



Das Pyryliumsalz III ist schon im Jahre 1933 von ALLEN & SALLANS³⁾ dargestellt worden durch Anlagerung von Cyclohexanon an Chalkon in alkalischer Lösung

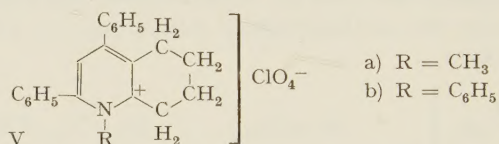
²⁾ O. RIESTER, Diss., Bonn 1937.

³⁾ C. F. H. ALLEN & H. R. SALLANS, Canadian J. Research 9, 574 (1933).

zu 2-(Phenazyl-benzyl)-cyclohexanon (IV) und anschliessendem Ringschluss in saurer Lösung unter selbsttätiger Dehydrierung. Die Ausbeute betrug 20%.

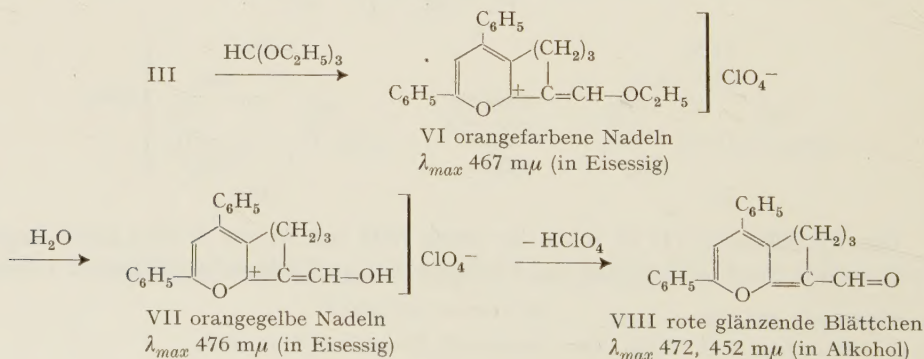
Wir haben gefunden, dass sich die Synthese in einem Arbeitsgang durchführen lässt. Die ätherische Lösung von Cyclohexanon und Chalkon wird mit Überchlorsäure und dann tropfenweise mit soviel Essigsäureanhydrid versetzt als zur Bindung des Wassers nötig ist. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Pyryliumsalz in orangefarbenen Kriställchen aus. Die Ausbeute beträgt immerhin 40%.

Wie andere Pyryliumsalze ohne anellierten Benzolring lässt sich auch dieses Pyryliumsalz mit primären Aminen in Pyridiniumsalze überführen. Durch Umsatz mit Methylamin bzw. Anilin erhielten wir die beiden Diphenyl-tetrahydrochinoliniumsalze Va und b. Auch bei Gegenwart von Piperidin oder Natriumäthylat



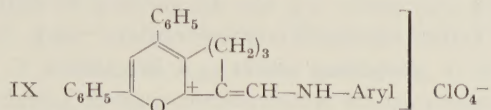
gelang es nicht, diese beiden Salze mit aromatischen Aldehyden zur Kondensation zu bringen, während dies beim 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyridiniumsalz noch möglich ist. Der Ringschluss mit der Trimethylenbrücke setzt also die Kondensationsfähigkeit der α -ständigen CH_2 -Gruppe herab.

Dies ist auch beim 2,4-Diphenyl-tetrahydrobenzopyryliumsalz III der Fall. Während nämlich das Tetrahydroxanthylum Salz I sich mit Orthoameisensäureester in Essigsäureanhydrid bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Selbsterwärmung kondensiert, ist hier zur Einleitung der Reaktion Erhitzung auf 80–100° erforderlich. Beim Erkalten scheiden sich orangefarbene Kristalle aus. Der symmetrische Cyaninfarbstoff müsste ganz wesentlich tieferfarbig sein, wahrscheinlich grün, wie das ähnlich gebaute Pyrylocyanin II. Die Kondensation ist also auch auf der Stufe 1:1 stehengeblieben. Die Analyse zeigt, dass das Salz des Äthyläthers der Enolform des ω -Aldehyds, das 8-Äthoxymethylen-2,4-diphenyl-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorat (VI) vorliegt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Durch kurzes Erhitzen in 80-proz. Essigsäure bei Gegenwart von wenig Überchlorsäure findet Verseifung zum Hydroxymethylenkörper VII statt. Sowohl aus VI wie aus VII lässt sich mit Soda in Alkohol (96-proz.) der freie Aldehyd VIII isolieren. Während ω -Aldehyde

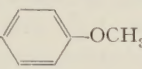
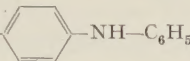


im allgemeinen schlecht kristallisieren, wird dieser aus Alkohol oder Ligroin in hübschen Kriställchen erhalten.

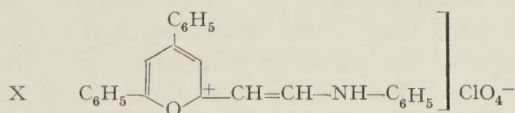
Das Äthoxymethylensalz kondensiert sich sehr leicht mit primären und sekundären Aminen. Farbentheoretisch interessant sind vor allem die Umsetzungsprodukte mit primären aromatischen Aminen des Typus IX:



Über die subjektiven Farbtöne und Absorptionsmaxima einiger dieser Produkte in Eisessiglösung unterrichtet folgende kleine Tabelle:

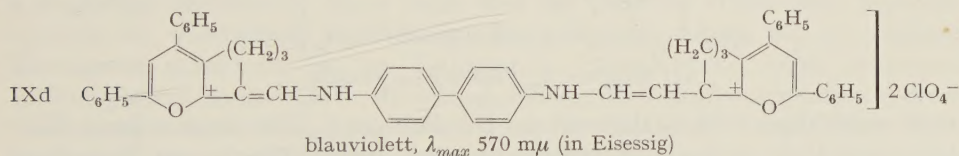
	—Aryl	Farbton	λ_{max} in m μ
IXa	—NH— 	rotviolett	547
IXb	—NH—  —OCH ₃	violett	557
IXc	—NH—  —NH—C ₆ H ₅	blau	580

Das ω -Aldehydanilsalz (X)⁴⁾ aus 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz löst sich in Eisessig blaurot, das Maximum liegt bei 520 m μ . Es unterscheidet sich von IXa



durch das Fehlen der Trimethylenbrücke. Diese hat demnach in diesem Falle einen bathochromen Effekt von 27 m μ zur Folge.

Mit Benzidin bildet sich das sehr schwer lösliche Disalz IXd.



Gegenüber dem häftigen Monosalz IXa ist das Maximum um 23 m μ nach längeren Wellen verschoben. Es handelt sich hier um das gleiche Phänomen wie beim Übergang von einem Azofarbstoff aus diazotiertem Anilin zu einem solchen aus tetrazotiertem Benzidin. Die freien Arylaldimide, welche aus den Salzen IXa–d durch Behandeln mit Soda in alkoholischer Suspension erhalten werden können, sind wesentlich heller farbig. Sie sind nur orange bis rotorange.

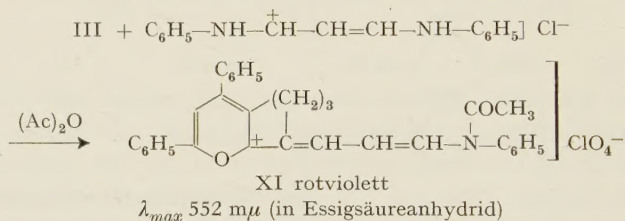
Der neue ω -Aldehyd, sein Perchlorat, das Anilidsalz und besonders leicht das Äthoxysalz VI lassen sich mit zahlreichen Methylcarbeniumsalzen und Verbindungen mit aktiver Methylengruppe zur Kondensation bringen zu unsymmetrischen

⁴⁾ R. WIZINGER, unveröffentlicht.

Cyaninen und Carbomerocyaninen. Hierüber soll in einer besonderen Mitteilung berichtet werden. Hier sei nur hervorgehoben, dass uns die Kondensation mit dem Ausgangspyryliumsalz, dem 2,4-Diphenyl-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorat III zum symmetrischen Cyanin unter den üblichen Bedingungen nicht gelungen ist. Ob unter anderen Bedingungen die Kondensation nicht doch möglich ist, bleibt abzuwarten. Auf jeden Fall treffen wir hier die gleichen Verhältnisse an wie bei den ω -Aldehyden aus Tetrahydronaphtoxanthyliumsalz und 3-Methyl-tetrahydronaphtoxanthyliumsalz (s. Mitteilung STEVENS & WIZINGER, S. 1711).

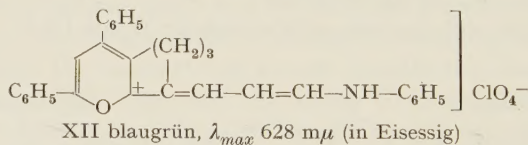
Nummehr untersuchten wir die Kondensation unseres Tetrahydrobenzopyryliumsalzes mit Malondialdehyddianilidsalz und Glutaconaldehyddianilidsalz. Es ergab sich, dass in beiden Fällen die Reaktion ebenfalls auf der Stufe 1:1 stehen bleibt.

Erwärmt man das Pyryliumsalz III mit Malondialdehyddianilidsalz in Essigsäureanhydrid so tritt rasch eine intensiv rotviolette Färbung auf. Diese ist zurückzuführen auf die Bildung des N-Acetylanilidsalzes des Dienaldehyds XI:



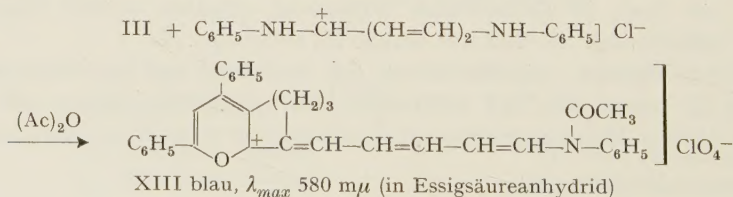
Es lässt sich aus der Reaktionslösung mit Äther ausfällen. Die Neigung zur Verharzung ist aber so gross, dass völlige Reinigung durch Umkristallisieren nicht gelang. Für die Synthese der später zu besprechenden unsymmetrischen Triencyanine und Dicarbomerocyanine ist das Rohprodukt aber durchaus brauchbar.

Durch Umsatz mit Anilin in Chloroform erfolgt Austausch der Acetanilidgruppe gegen die Phenylaminogruppe zu XII:

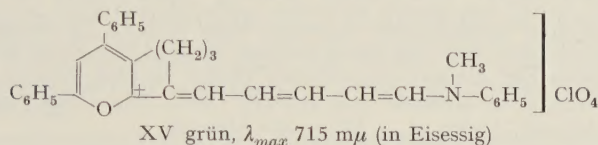
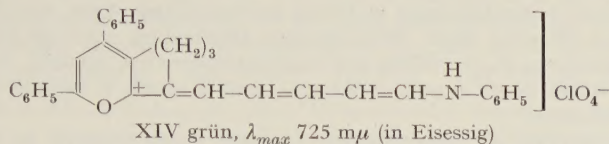


Durch vorsichtiges Umkristallisieren aus Nitromethan + Äther konnte dieses Dienaldehydanilidsalz analysenrein erhalten werden. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bildet sich rasch das rotviolette Acetylderivat zurück. Dieses kondensiert sich wesentlich leichter als das freie Anilid.

Mit Glutaconaldehyddianilid-hydrochlorid wird ganz analog das Acetanilidderivat XIII eines Trienaldehyds erhalten:



Mit Anilin lässt es sich leicht in das entsprechende Anilid XIV umwandeln, wobei Farbvertiefung von blau nach grün eintritt. Auch hier ist die Reinigung des Acetyl-derivates schwer durchführbar, dagegen lässt sich das Anilid in analysenreiner Form fassen.



Mit Hilfe des ZINCKE'schen Aldehyds (ϵ -Phenylmethylaminopentadienal) haben wir noch das Methylphenylamid XV des Trienaldehyds dargestellt. Bei der thermischen Empfindlichkeit des Produktes sind die Ausbeuten nur mässig, doch gelang die völlige Reinigung. Das Absorptionsmaximum des Methylphenylamids liegt bei um 10 m μ kürzeren Wellen als dasjenige des Phenylamids. Es kommt hier erneut zum Ausdruck, dass die Methylphenylaminogruppe weniger stark bathochrom wirkt als die Phenylaminogruppe, eine Tatsache, die vielfach noch nicht in das Bewusstsein der Farbenchemiker eingedrungen ist.

Bemerkenswert ist die Grösse der Vinylensprünge bei den Anilidsalzen IXa, XII, XIV. Sie erreichen mit den Werten 81 m μ und 97 m μ nahezu den als normal angesehenen Wert 100 m μ bei den symmetrischen Cyaninfarbstoffen.

Alle Versuche die Derivate des Trienaldehyds mit dem Ausgangspyryliumsalz III zum symmetrischen Tetraencyanin zu kondensieren, misslangen. Auch mit dem sehr reaktionsfreudigen α -Methyl-benzopyryliumsalz und dem 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz liess sich die Kondensation nicht erzwingen. Erneut stehen wir vor der sehr merkwürdigen Tatsache, dass man in der Reihe der Dipyrylomethine mit α, α -ständiger Methinkette bisher nicht über die Dienstufe (Trimethine) hinausgekommen ist, während die Darstellung höherer Dipyrylomethine mit γ, γ -ständiger Methinkette mindestens bis zur Tetraenstufe (Heptamethine) keine besonderen Schwierigkeiten bereitet hat²⁾. Mit einigen anderen Methylcarbeniumsalzen und mit Verbindungen mit reaktionsfähiger Methylengruppe gelang die Kondensation. Hierüber soll in der nächsten Mitteilung berichtet werden.

Experimenteller Teil

2,4-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzopyrylium-perchlorat (III). 69 g Chalkon in 275 ml Äther lösen und unter Rühren und guter Kühlung 70 g Überchlorsäure (70-proz.) zugeben. Im Laufe von 1/2 Std. unter gutem Kühlen und stetem Rühren 220 ml Essigsäureanhydrid zutropfen lassen. Nach Abklingen der Erwärmung 35 g Cyclohexanon zugeben und noch 2 Std. weiterrühren. Pyryliumsalz abfiltrieren. Auswaschen mit Eisessig und mit Äther. Ausbeute rund 50 g. Rohprodukt ist für die meisten präparativen Zwecke verwendbar. Völlige Reinigung durch Umkristallisieren aus Eisessig oder Essigsäureanhydrid. Orangegelbe kleine Nadeln, Smp. 209–211° (Zers.). Löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid mit blassgelber Farbe und blauer Fluoreszenz. λ_{max} 368 m μ (in Eisessig).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Cl}$ (386,8) Ber. C 65,19 H 4,95% Gef. C 65,26 H 5,03%

1-Methyl-2,4-diphenyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolinium-perchlorat (Va). 2 g III in 25 ml Äthanol suspendieren, zum beginnenden Sieden erhitzen, 0,65 g 33-proz. wässrige Methylaminlösung zugeben. Noch 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmen, dann 0,5 ml Überchlorsäure (70-proz.) vorsichtig zutropfen lassen. Nach dem Erkalten auskristallisiertes Umsetzungsprodukt zur Abtrennung von harzartigen Verunreinigungen in 500 ml heissem Wasser lösen. Zur filtrierten Lösung 3 ml Überchlorsäure (70-proz.) fügen. Beim Erkalten Abscheidung nur noch schwach gelblicher Kristalle. Völlige Reinigung durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol. Farblose Prismen, Smp. 141° (Zers.). Mässig löslich in heissem Wasser. Ziemlich löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton. λ_{max} 292 m μ (in Äthanol).

$C_{22}H_{22}O_4NCl$ (385,8) Ber. C 66,08 H 5,54% Gef. C 66,34 H 5,39%

1,2,4-Triphenyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolinium-perchlorat (Vb). 2 g Pyryliumsalz III mit 0,5 g Anilin in 25 ml Alkohol 6 Std. unter Rückfluss erhitzen. Nach 24 Std. Rohprodukt durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen 70-proz. Überchlorsäure reinigen. Farblose würfelförmige Kristalle. Smp. 218–219° (Zers.). Etwas löslich in heissem Wasser. Löslich in Eisessig, Äthanol, Aceton. λ_{max} 396 m μ (in Äthanol).

$C_{27}H_{24}O_4NCl$ (461,9) Ber. C 70,20 H 5,24% Gef. C 70,19 H 5,39%

8-Äthoxymethylen-2,4-diphenyl-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorat (VI). Zu einer heissen Lösung von 7,73 g III in 50 ml Essigsäureanhydrid 4 g Orthoameisensäure-äthylester geben und kurz zum Sieden erhitzen: Farbumschlag nach orange. Nach einigen Std. kristallinen Brei absaugen, mit Eisessig und dann mit Äther waschen. Rohausbeute nahezu quantitativ. Rohprodukt für die meisten präparativen Zwecke verwendbar. Völlige Reinigung durch Umkristallisieren aus Eisessig. Orangefarbene Nadeln, Smp. 220° (Zers.). Löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig. Lösungs-farbe orange mit intensiv grüner Fluoreszenz. λ_{max} 467 m μ (in Eisessig).

$C_{24}H_{23}O_6Cl$ (442,9) Ber. C 64,93 H 5,23% Gef. C 64,67 H 5,23%

8-Hydroxymethylen-2,4-diphenyl-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorat (VII). 1,0 g VI in 20 ml Essigsäure (80-proz.) unter Zusatz von 2 Tropfen 70-proz. Überchlorsäure 15 Min. zum Sieden erhitzen. Hydroxymethylenkörper kristallisiert beim Erkalten aus. Aus Eisessig gelborange-farbene Nadeln, Smp. 237° (Zers.). Lösung in Alkohol, Aceton, Eisessig gelborange mit gelbgrüner Fluoreszenz. λ_{max} 476 m μ (in Eisessig).

$C_{22}H_{19}O_6Cl$ (414,8) Ber. C 63,70 H 4,62% Gef. C 63,72 H 4,60%

2,4-Diphenyl-tetrahydrobenzopyrylo-8- ω -aldehyd (VIII). Suspension von 4,5 g VI in 50 ml Äthanol mit 1,5 g wasserfreiem Natriumcarbonat 15 Min. unter Rückfluss erhitzen. Lösung noch heiss abfiltrieren, Rückstand zweimal mit je 10 ml heissem Alkohol extrahieren. Vereinigte Filtrate zum Sieden erhitzen, vorsichtig mit Wasser versetzen bis zur eben bleibenden Trübung und 4 Std. zur Kristallisation stehenlassen. Aus Alkohol oder Lignoïn rote Kristallnadeln mit grünlichem Oberflächenglanz, Smp. 153° (Zers.). Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Lösungs-farbe orange. λ_{max} 472, 452 m μ (in Alkohol).

$C_{22}H_{18}O_2$ (284,4) Ber. C 84,05 H 5,87% Gef. C 84,17 H 5,83%

8-Arylidomethylen-2,4-diphenyl-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorate IX. – a) *Anilid IXa*. Suspension von 1,0 g VI in 60 ml Äthanol mit Gemisch von 0,25 g Anilin und 10 ml Äthanol versetzen. Anilid Xa fällt nach kurzem Aufkochen praktisch quantitativ aus. Mit Alkohol gründlich auswaschen, trocknen. Aus Eisessig messingglänzende Nadeln, Smp. 236° (Zers.). Schwer löslich in Äthanol. Lösung in Eisessig rotviolett, in Pyridin blaurot. λ_{max} 547 m μ (in Eisessig).

$C_{28}H_{24}O_5NCl$ (489,9) Ber. C 68,63 H 4,94% Gef. C 68,46 H 5,03%

b) *p-Anisidid IXb*. Analog a) aus 1 g VI und 0,3 g p-Anisidin. 2 Tage bei Raumtemperatur stehenlassen. Umkristallisieren wie bei a). Goldglänzende Blättchen, Smp. 241° (Zers.). Lösung in Eisessig violett, in Pyridin rotviolett. λ_{max} 557 m μ (in Eisessig).

$C_{29}H_{26}O_6NCl$ (519,9) Ber. C 66,98 H 5,06% Gef. C 66,80 H 5,09%

c) *p-Phenylaminoanilid IXc*. Suspension von 1,0 g VII in 100 ml Äthanol und 0,5 g frisch sublimiertem p-Aminodiphenylamin kurz zum Sieden erhitzen. Die Lösung wird erst blau, dann schmutzig braun (Oxydation eines Teils des Amins). Rohprodukt in Soxhlet-Apparatur solange mit Äthanol extrahieren, bis ablaufende Lösung klar blau geworden ist. Dann weiter mit Aceton extrahieren. Phenylaminoanilid scheidet sich in violettglänzenden Nadeln ab. Smp. 250°

(Zers.). Schwerer löslich als IX a und IX b. Lösungsfarbe in Eisessig und Pyridin blau. λ_{max} 583 m μ (in Eisessig).

$C_{34}H_{29}O_5N_2Cl$ (581,0) Ber. C 70,28 H 5,03% Gef. C 70,66 H 5,25%

d) *Benzidid IX d.* Analog a) aus 1,0 g VI und 0,46 g Benzidin in 80 ml Äthanol. Reinigung wie bei c). Violettglänzende Kriställchen; bei 300° noch nicht geschmolzen. Sehr schwer löslich. Lösungsfarbe in Eisessig blauviolett, in Pyridin violett. λ_{max} 570 m μ (in Eisessig).

$C_{36}H_{46}O_{10}N_2Cl_2$ (977,8) Ber. C 68,78 H 4,74% Gef. C 68,68 H 5,03%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[N-(acetanilido)]-trimethincyanin-perchlorat (XI). 7,85 g III und 5,15 g Malondialdehyd-dianilid-hydrochlorid in 50 ml Essigsäureanhydrid 20 Min. zum Sieden erhitzen. Nach dem Erkalten violettrote Lösung mit 150 ml Äther versetzen und 12 Std. stehenlassen. Rohprodukt, ölig, wird nach mehrmaligem Verreiben mit Äther fest. Produkt für die Weiterverarbeitung genügend rein (weitere Reinigung durch Umkristallisieren gelang nicht): Braunschwarzes Pulver. Lösung in Eisessig und Pyridin violettrot. λ_{max} 552 m μ (in Essigsäureanhydrid).

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[N-anilido]-trimethincyanin-perchlorat (XII). 1,15 g XI in 30 ml Chloroform in der Wärme lösen, filtrieren, 0,2 g Anilin zugeben, kurz zum Sieden erhitzen. Nach dem Erkalten intensiv blaugüne Lösung mit dem gleichen Volumen Tetrachlorkohlenstoff versetzen. Rohprodukt absaugen, einige Male mit Eisessig und dann mit Äther waschen. Zur völligen Reinigung in Nitromethan lösen und die Lösung vorsichtig mit dem 4-fachen Volumen absoluten Äthers überschichten. Prismatische Nadelchen mit blauem metallischem Oberflächenlanz, Smp. 235° (Zers.). Lösung in Eisessig blaugrün, in Pyridin stumpf grünblau. λ_{max} 628 m μ (in Eisessig).

$C_{30}H_{26}O_5NCl$ (515,9) Ber. C 69,83 H 5,08% Gef. C 69,37 H 5,16%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[N-(acetanilido)]-pentamethincyanin-perchlorat (XIII). 7,85 g III und 5,70 g Glutaconaldehyd-dianilid-hydrochlorid in 50 ml Essigsäureanhydrid 10 Min. lang zum Sieden erhitzen. Farbumschlag über violett nach blau. Nach dem Erkalten Kondensationsprodukt mit Äther ausfällen, absaugen, mit Eisessig und dann mit Äther auswaschen. Zur Weiterverarbeitung genügend rein. Blauschwarzes kristallines Pulver. Lösung in Eisessig und in Pyridin rein blau. λ_{max} 580 m μ (in Essigsäureanhydrid).

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[N-(anilido)]-pentamethincyanin-perchlorat (XIV). 1,2 g XIII in 40 ml Chloroform in der Wärme lösen, filtrieren, 0,2 g Anilin zugeben und kurz zum Sieden erhitzen. Sobald Lösung olivgrün geworden ist, erkalten lassen. Mikrokristallines Rohprodukt absaugen, mit Äther gründlich waschen, trocknen, vorsichtig aus Nitromethan umkristallisieren. Metallisch dunkelgrün glänzende Kristalle, Smp. 202° (Zers.). Lösung in Eisessig und Pyridin rein grün. In Essigsäureanhydrid erfolgt in der Hitze Acetylierung unter Farbumschlag von grün nach rein blau. λ_{max} 725 m μ (in Eisessig).

$C_{32}H_{28}O_5NCl$ (542,0) Ber. C 71,04 H 5,22% Gef. C 71,30 H 5,12%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[N-(N-methylanilido)]-pentamethincyanin-perchlorat (XV). 0,95 g III und 0,47 g ϵ -Phenylmethylaminopentadienal 15 Min. in 10 ml Essigsäureanhydrid auf 100–110° erhitzen. Nach dem Erkalten ausgeschiedenes Kondensationsprodukt abfiltrieren, mit Eisessig und mit Äther auswaschen. Nach dem Trocknen vorsichtig aus Nitromethan umkristallisieren. Metallisch dunkelgrün glänzende Kristalle, Smp. 227° (Zers.). Lösung in Eisessig und Pyridin rein grün. λ_{max} 715 m μ (in Eisessig).

$C_{33}H_{30}O_5NCl$ (556,0) Ber. C 71,28 H 5,44% Gef. C 71,43 H 5,66%

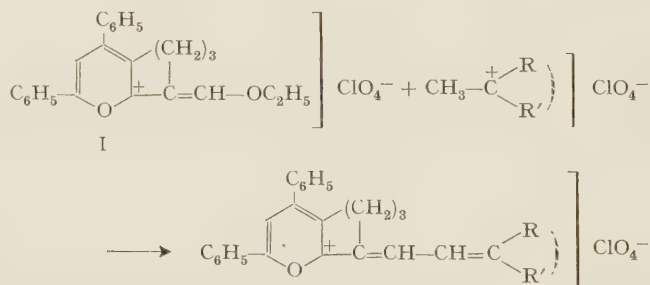
ZUSAMMENFASSUNG

Beim 2,4-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorat erfolgt sowohl mit Orthoameisensäureester, wie mit Malondialdehyd-dianilid-hydrochlorid, Glutaconaldehyd-dianilid-hydrochlorid und mit ZINCKE'schem Aldehyd Kondensation nur im Verhältnis 1:1; sie bleibt also auf der ω -Aldehydstufe stehen. Kondensation im Verhältnis 1:2, zu symmetrischen Pyrlocyaninen, konnte unter den angewandten Bedingungen nicht beobachtet werden.

Über 2,4-Diphenyl-5, 6, 7, 8-tetrahydrobenzopyrilo-cyanine II Unsymmetrische Cyanine

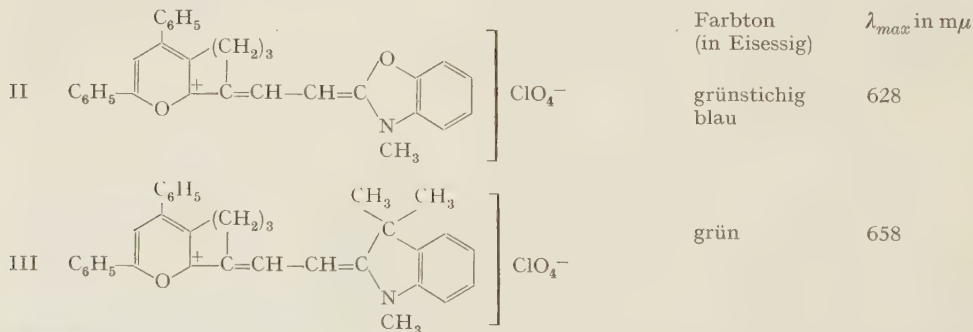
In Abhandlung I¹⁾ wurde mitgeteilt, dass bei der Einwirkung von Orthoameisensäureester, Malondialdehyd-dianilidsalz und Glutaconaldehyd-dianilidsalz auf 2,4-Diphenyl-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorat nicht Kondensation im Verhältnis 2:1 stattfindet, sondern dass die Reaktion bei der Stufe 1:1 stehenbleibt, d. h. bei Derivaten von ω -Aldehyden.

Mit Hilfe dieser ω -Aldehydderivate lassen sich nun durch Kondensation mit Methylcarbeniumsalzen neuartige unsymmetrische Pyrylocyanine darstellen. Die Kondensationen mit dem aus dem Pyryliumsalz und Orthoameisensäureester bequem erhältlichen 8-Äthoxymethylen-2,4-diphenyl-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorat (I) führen nach folgendem Schema zu Diencyaninen:

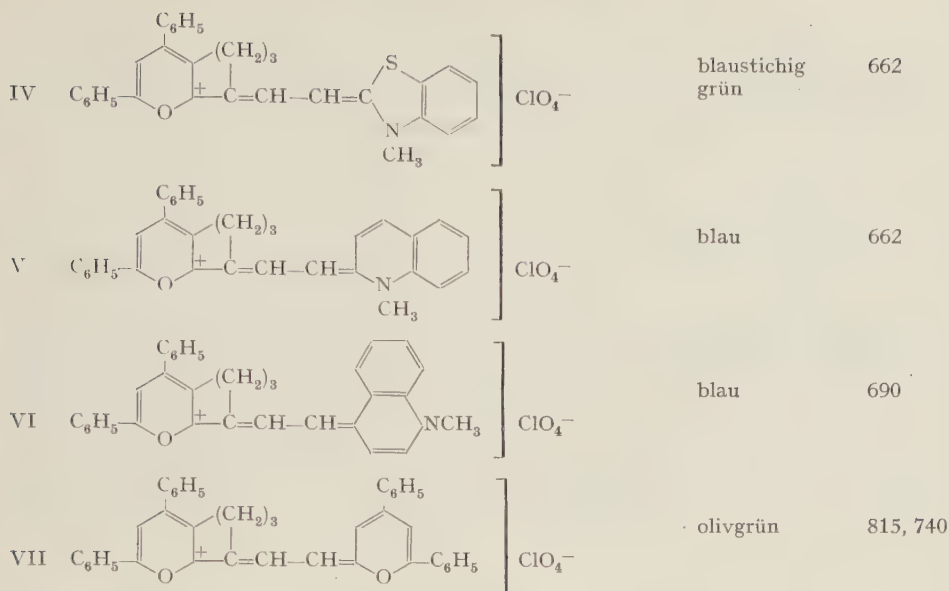


R, R' = evtl. ringförmig verknüpfte Gruppen mit basizitätsverstärkender Wirkung

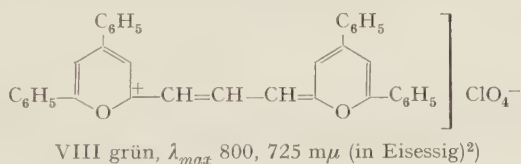
Die Reaktionen gehen im allgemeinen in Essigsäureanhydrid oder einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid rasch vor sich. In einigen Fällen ist Zusatz von etwas Pyridin zweckmässig. Wir haben einstweilen folgende Farbsalze dargestellt:



¹⁾ Helv. 44, 1766 (1961).



Besonders hervorgehoben sei, dass die Kondensation mit 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz leicht durchführbar ist, während sie mit dem nahverwandten 2,4-Diphenyl-tetrahydrobenzopyryliumsalz nicht mehr gelingt. Auf diesen merkwürdigen Umstand wurde bereits in der ersten Abhandlung kurz hingewiesen. Das Dipyrylocyanin VII unterscheidet sich vom symmetrischen Dipyrylocyanin VIII durch die Trimethylenbrücke zwischen der α -ständigen Methylengruppe und dem β -C-Atom. Sie bewirkt einen bathochromen Effekt von rund 15 $m\mu$.

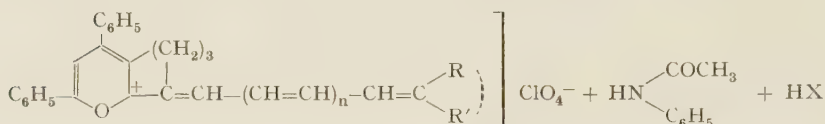
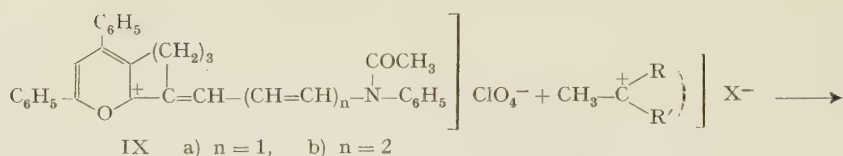


Die relativ breiten Absorptionsbanden der Farbsalze II–VI weisen vor und nach dem Maximum eine Schulter auf, in der sich je ein weiteres schwächeres Maximum verbirgt.

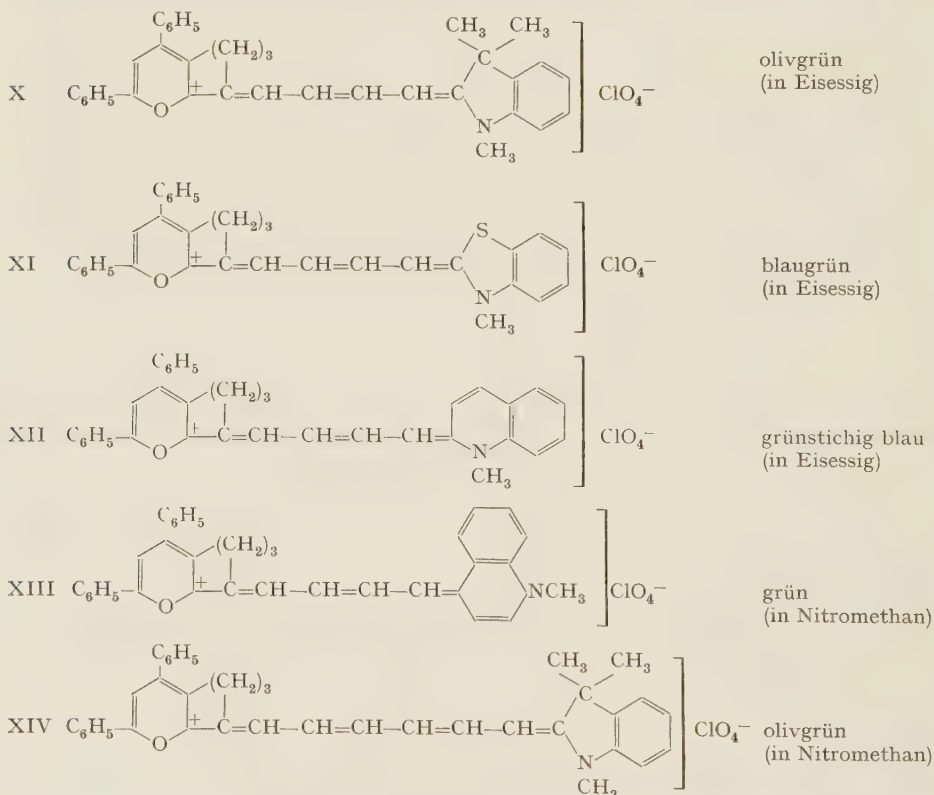
Die aus dem 2,4-Diphenyl-tetrahydrobenzopyryliumsalz und den Hydrochloriden der Dianilide des Malondialdehyds und Glutaconaldehyds in Essigsäureanhydrid erhältlichen Acetanilidsalze der höheren ω -Aldehyde, IX a, b, führen bei der Kondensation mit Methylcarbeniumsalzen zu unsymmetrischen Pyrylo-trien- und tetraen-cyaninen.

Die Triencyanine aus IX a lassen sich noch in Essigsäureanhydrid oder Essigsäureanhydrid-Pyridin in der Siedehitze darstellen. Längeres Erhitzen ist allerdings zu vermeiden. Auch empfiehlt sich vorsichtiges Umkristallisieren aus Nitromethan, evtl. unter nachträglichem Zusatz von Äther. Lediglich das weniger empfindliche

²⁾ O. RIESTER, Diss. Bonn 1937.



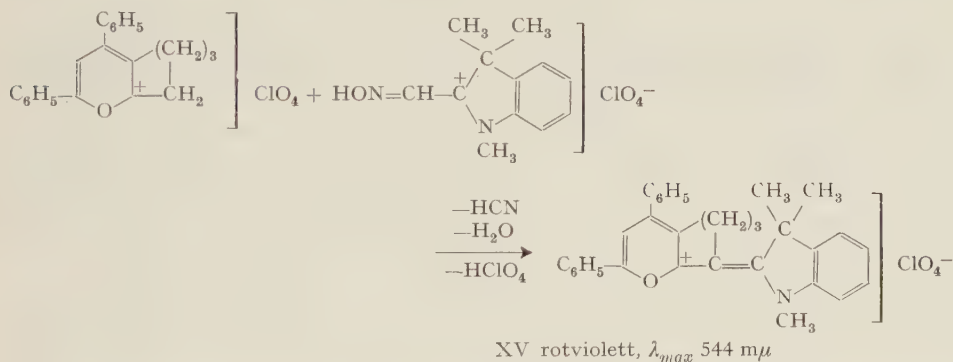
Farbsalz aus FISCHER'scher Methylenbase kann aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert werden. Die Darstellung der unsymmetrischen Tetraencyanine gestaltet sich wegen der thermischen Empfindlichkeit dieser Produkte schon ziemlich schwierig. Man arbeitet zweckmässig in einem Gemisch von etwa gleichen Teilen Essigsäureanhydrid und Pyridin bei höchstens 70°. Die Schwerlöslichkeit und Hitzeempfindlichkeit erschwert auch das Umkristallisieren. Von den von uns dargestellten Trien- und Tetraencyaninen seien einstweilen nur angeführt:



Bei der Messung der Transparenz an Lösungen nicht genau bestimmten Gehaltes ergab sich ein sehr eigenartiges Bild. Die Kurven sind noch wesentlich breiter geworden als bei den Diencyaninen, und zwar in ganz besonderem Masse bei den Tetraen-

cyaninen. Die oben aufgeführten Triencyanine zeigen je ein Hauptmaximum zwischen rund 715 und 750 $m\mu$. Nach längeren Wellen sinken die Kurven langsam ab und sind erst bei rund 900–950 $m\mu$ abgeklungen. In der Gegend von etwa 780–820 $m\mu$ ist meist eine mehr oder weniger ausgeprägte Schulter vorhanden. Bei den wenigen analysenrein gefassten Tetraencyaninen erstreckt sich die Absorption bis in die Gegend von 1000 $m\mu$. Der Kurvenverlauf war bei einigen Tetraencyaninen derartig merkwürdig, dass wir trotz guten Analysenwerten vorläufig von einer Veröffentlichung Abstand nehmen wollen. Es wird noch eine sorgfältige quantitative Untersuchung der Absorptionsspektren in grösserem Rahmen nötig sein, bevor wir an die Diskussion der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe herantreten können. Es wurde nämlich festgestellt, dass auch in anderen Klassen von Polymethinfarbstoffen, insbesondere bei höheren Vinylenhomologen von Hemicyaninen ungewöhnlich breite und flache Absorptionsbanden auftreten.

Da uns in der Reihe der aus FISCHER'schen Base abgeleiteten unsymmetrischen Pirylocyanine das Dien-, Trien- und Tetraen-cyanin (II, X, XIV) zur Verfügung steht, haben wir auch noch das Monoencyanin dargestellt, und zwar durch Kondensation des 1,3,3-Trimethyl-2-formoxim-indolinium-perchlorats mit 2,4-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorat:



Somit steht uns eine lückenlose Reihe von der Monoen- bis zur Tetraenstufe zur Verfügung.

Die neuen unsymmetrischen Pirylocyanine sind zunächst rein typmässig interessant, weil sie auf einer Seite den schwach basischen Pirylorest tragen und auf der anderen Seite einen wesentlich stärker basischen Stickstoffheterocyclus. Es handelt sich also hinsichtlich des elektronischen Einflusses der Endglieder auf die Methinkette um stark unsymmetrische Gebilde. Mit dem weiteren Ausbau dieses Gebietes sind wir beschäftigt.

Dass die Kondensation mit α -Methylpyryliumsalzen zu Dipirylo-trien- und -tetraencyaninen nicht gelungen ist, wurde in Abhandlung I bereits mitgeteilt¹⁾. Dieses überraschende Phänomen bedarf ebenfalls noch der Abklärung.

Experimenteller Teil

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[2-(N-methylbenzoxazol)]-dimethincyanin-perchlorat (II). 0,45 g 8-Äthoxymethylen-2,4-diphenyltetrahydrobenzopyrylium-perchlorat¹⁾ und 0,25 g 1,2-Dimethylbenzoxazolium-perchlorat in 10 ml Essigsäureanhydrid kurz zum Sieden erhitzen,

0,2 ml Pyridin zugeben, 15 Min. weiter erhitzen. Nach Erkalten Farbsalz abfiltrieren und mit Eisessig auswaschen. Aus Essigsäureanhydrid metallisch braunglänzende Nadelchen, Smp. 276° (Zers.). Lösung in Eisessig grünstichig blau, in Pyridin blaugrün. λ_{max} 628 m μ (in Eisessig).

$C_{31}H_{26}O_6NCl$ (544,0) Ber. C 68,44 H 4,91% Gef. C 68,43 H 5,07%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[2-(1,3,3-trimethyl-indolin)]-dimethincyanin-perchlorat (III). 0,45 g Äthoxymethylenkörper und 0,18 g FISCHER-Base in 10 ml Essigsäureanhydrid 3 Min. zum Sieden erhitzen. Farbsalz kristallisiert beim Erkalten aus. Aus Eisessig metallisch rotglänzende Nadeln, Smp. 239° (Zers.). Lösung in Eisessig und Pyridin grün, λ_{max} 658 m μ (in Eisessig).

$C_{34}H_{32}O_5NCl$ (570,0) Ber. C 71,63 H 5,66% Gef. C 71,42 H 5,69%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[2-(N-methylbenzthiazol)]-dimethincyanin-perchlorat (IV). Analog II aus 0,45 g Äthoxymethylenkörper und 0,27 g 1,2-Dimethylbenzthiazolium-perchlorat. Erhitzungsdauer nur 10 Min. Metallisch braunglänzende Nadelchen, Smp. 270° (Zers.). Lösung in Eisessig und in Pyridin blautichig grün. λ_{max} 662 m μ (in Eisessig).

$C_{31}H_{26}O_5NClS$ (560,0) Ber. C 66,48 H 4,68% Gef. C 66,70 H 4,63%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[2-(N-methylchinolin)]-dimethincyanin-perchlorat (V). Analog II aus 0,45 g Äthoxymethylenkörper und 0,33 g N-Methylchinaldinium-perchlorat; 30 ml Essigsäureanhydrid. Kupferglänzende Nadelchen, Smp. 257° (Zers.). Lösung in Eisessig und in Pyridin blau. λ_{max} 662 m μ (in Eisessig).

$C_{33}H_{28}O_5NCl$ (554,0) Ber. C 71,53 H 5,09% Gef. C 71,60 H 5,03%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[4-(N-methylchinolin)]-dimethincyanin-perchlorat (VI). Analog II aus 0,45 g Äthoxymethylenkörper und 0,33 g N-Methyllepidinium-perchlorat. Erhitzungsdauer 30 Min. Metallisch rotglänzende Nadeln, Smp. 271° (Zers.). Lösung in Eisessig und in Pyridin blau. λ_{max} 690 m μ (in Eisessig).

$C_{33}H_{28}O_5NCl$ (554,0) Ber. C 71,53 H 5,09% Gef. C 71,84 H 5,09%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[2-(4,6-diphenylpyrilo)]-dimethincyanin-perchlorat (VII). Analog II aus 0,45 g Äthoxymethylenkörper und 0,35 g 2-Methyl-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat. Erhitzungsdauer 30 Min. Dunkelgrüne metallisch glänzende Nadeln, Smp. 251° (Zers.). Lösung in Eisessig und in Pyridin gelbgrün. λ_{max} 740 m μ , 815 m μ (in Eisessig).

$C_{40}H_{31}O_6Cl$ (643,1) Ber. C 74,70 H 4,86% Gef. C 74,70 H 4,88%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[2-(1,3,3-trimethylindolin)]-tetramethincyanin-perchlorat (X). 0,57 g [8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[N-acetanilido]-trimethincyanin-perchlorat¹⁾ und 0,18 g FISCHER-Base in 6 ml Essigsäureanhydrid 15 Min. auf 120° erhitzen. Nach dem Erkalten kristallines Rohprodukt mit Eisessig und Äther waschen und trocknen. Aus Essigsäureanhydrid messingglänzende Nadeln. Smp. 242° (Zers.). Lösung in Eisessig olivgrün, in Pyridin stumpf gelbgrün.

$C_{36}H_{34}O_5NCl$ (596,1) Ber. C 72,53 H 5,75% Gef. C 72,30 H 5,72%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[2-(N-methylbenzthiazol)]-tetramethincyanin-perchlorat (XI). 0,57 g Acetanilidsalz des Dionaldehyds (vgl. X) und 0,26 g 1,2-Dimethylbenzthiazolium-perchlorat in 10 ml Essigsäureanhydrid und 0,3 ml Pyridin 20 Min. unter Rückfluss erhitzen. Nach dem Erkalten Farbsalz abfiltrieren, mit Eisessig und Äther auswaschen, umkristallisieren durch Auflösen in Nitromethan und vorsichtiges Übersichten mit Äther. Metallisch violettglänzende Nadelchen, Smp. 261° (Zers.). Lösung in Eisessig und in Pyridin blaugrün.

$C_{33}H_{28}O_5NSCl$ (586,1) Ber. C 67,62 H 4,82% Gef. C 67,50 H 4,88%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[2-(N-methylchinolin)]-tetramethincyanin-perchlorat (XII). 0,57 g Acetanilidsalz des Dionaldehyds (vgl. X) und 0,26 g N-Methylchinaldiniumperchlorat in 15 ml Essigsäureanhydrid und 0,5 ml Pyridin 15 Min. zum Sieden erhitzen. Kondensationsprodukt scheidet sich rasch ab. Noch in der Wärme abfiltrieren, mit Eisessig und Äther auswaschen. Aus Nitromethan metallisch grünglänzende Nadelchen, Smp. 258° (Zers.). Lösung in Eisessig grünstichig blau, in Pyridin blaugrün.

$C_{35}H_{30}O_5NCl$ (580,0) Ber. C 72,47 H 5,21% Gef. C 72,52 H 5,27%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[4-(N-methylchinolin)]-tetramethincyanin-perchlorat (XIII). Analog dem vorigen aus 0,57 g Acetanilidsalz des Dionaldehyds und 0,26 g N-Methyl-lepidinium-perchlorat. Nicht länger als 10 Min. erhitzen. Goldglänzende Kriställchen. Smp. 253° (Zers.). Lösung in Eisessig grün, in Pyridin olivgrün.

$C_{35}H_{30}O_5NCl$ (580,0) Ber. C 72,47 H 5,21% Gef. C 72,20 H 5,15%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[2-(1,3,3-trimethylindolin)]-hexamethincyanin-perchlorat (XIV). Zu einer filtrierten Lösung von 1,2 g [8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[N-acetanilido]-pentamethincyanin-perchlorat¹⁾ in 40 ml Essigsäureanhydrid 0,36 g frischdestillierte FISCHER-Base geben. Eine Std. auf 60–70° erwärmen. Nach dem Erkalten das Farbsalz abfiltrieren, mit Eisessig und Äther auswaschen. Zur Reinigung in möglichst wenig Pyridin bei 25–30° lösen und im Laufe einer Std. unter Rühren das gleiche Volumen Äther zutropfen lassen. Kupfer glänzende Nadelchen, Smp. 228° (Zers.). Lösung in Eisessig und in Pyridin olivgrün.

$C_{38}H_{36}O_5NCl$ (622,1) Ber. C 73,35 H 5,83% Gef. C 73,45 H 5,85%

[2-(1,3,3-Trimethylindolin)]-[8-(2,4-diphenyltetrahydrobenzopyrylium)]-perchlorat (XV). 0,45 g 2,4-Diphenyl-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorat¹⁾ mit 0,22 g Isonitrososalz der FISCHER-schen Base⁴⁾ in 10 ml Essigsäureanhydrid 15 Min. zum Sieden erhitzen. Nach dem Erkalten Farbsalz abfiltrieren, mehrmals mit Eisessig und Äther waschen und trocknen. Aus Essigsäureanhydrid messingglänzende Nadeln, Smp. 236° (Zers.). λ_{max} 544 m μ (in Eisessig).

$C_{32}H_{30}O_5NCl$ (544,0) Ber. C 70,64 H 5,56% Gef. C 70,80 H 5,56%

ZUSAMMENFASSUNG

Letztendlich ausgehend von 2,4-Diphenyl-tetrahydrobenzopyryliumsalz werden unsymmetrische Cyanine aufgebaut, welche einerseits einen Pyryliumring, andererseits einen Stickstoffheterocyclus als Endglieder tragen. Auch ein unsymmetrisches Dipyrylo-dien-cyanin mit α,α -ständiger Methinkette wird beschrieben; die Darstellung höherer Vinylhomologen dieses Typus gelang merkwürdigerweise bisher nicht.

³⁾ G. FOLZ & R. WIZINGER, unveröffentlicht.

⁴⁾ R. KUHN, A. WINTERSTEIN & G. BALSER, Ber. deutsch. chem. Ges. 63, 3176 (1930).

Über 2,4-Diphenyl-5, 6, 7, 8-tetrahydrobenzopyrylo-cyanine III Merocyanine

Ausgehend von α - und γ -Methylcycloimoniumsalzen sind Merocyanine mit Stickstoffheterocyclen als basischem Endglied in ausserordentlich grosser Zahl hergestellt worden. Dagegen ist das Material auf dem Gebiet der Pyrylmerocyanine noch recht spärlich. Zwar erhielten BURGER¹⁾, GERN²⁾, JENNY³⁾, FOTAKIS⁴⁾, ROOSSENS⁵⁾, TAUSS⁶⁾ gemeinsam mit WIZINGER eine Anzahl von Merocyaninen und

¹⁾ O. BURGER, Diss. Universität Zürich 1946.

²⁾ E. GERN, Diss. Universität Zürich 1942.

³⁾ W. JENNY, Diss. Universität Zürich 1946.

⁴⁾ TH. FOTAKIS, Diss. Athen 1957 (ausgeführt in Basel).

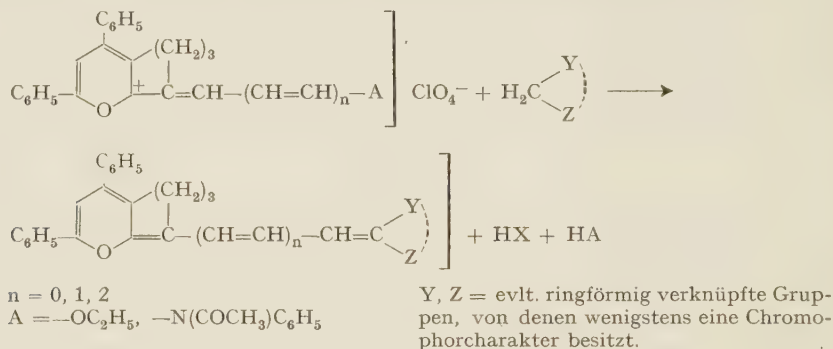
⁵⁾ L. ROOSSENS, Diss. Basel 1950.

⁶⁾ K. TAUSS, Diss. Universität Zürich 1944.

Carbomerocyaninen der 2,4-Diphenylpyrilo-, Benzopyrilo-, Flavylo-, Tetrahydroxanthyl- und Xanthylreihe, darunter einige besonders interessante Typen, doch harrt das Gebiet immer noch der systematischen Bearbeitung.

Da uns nun, wie in Abhandlung I⁷⁾ gezeigt wurde, in der 2,4-Diphenyl-tetrahydrobenzopyryliumreihe Derivate von 3 vinylenhomologen ω -Aldehyden zur Verfügung stehen, ist die Möglichkeit gegeben, durch Kondensation mit Substanzen, welche eine reaktive Methylengruppe enthalten, zu einer neuen Gruppe vinylenhomologer Merocyanine zu gelangen. Da die Zahl der Verbindungen mit reaktiver Methylengruppe recht gross ist, haben wir uns zunächst mit einigen ziemlich willkürlichen Stichproben begnügt.

Der Reaktionsmechanismus lässt sich durch folgendes allgemeines Formelbild symbolisieren:



Die Kondensationen mit 8-Äthoxymethylen-2,4-diphenyltetrahydrobenzopyryliumperchlorat ($n = 0$, $\text{A} = -\text{OC}_2\text{H}_5$)⁷⁾ mit aktiven Methylenverbindungen zu Dienmerocyaninen (Carbomerocyaninen) gelangen gut in Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat oder Pyridin. Die Ausbeuten waren in der Regel gut, wenn auch die Reinigung in einigen Fällen Schwierigkeiten bereitete. Analysenreine Produkte wurden erhalten aus Dibenzoylmethan, Cumaranon, Rhodaninsäure, Malodinitril, p-Nitrobenzylcyanid, Phenylmethylpyrazolon und Barbitursäure.

Als Ausgangspunkt zur Synthese der Trienmerocyanine stand uns das Acetanilidsalz des Dialdehyds ($n = 1$, $\text{A} = -\text{N}(\text{COCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$)⁷⁾ zur Verfügung.

Bei Verwendung von Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel wurden nur im Falle des Indandions und des p-Nitrobenzylcyanids einigermaßen befriedigende Ausbeuten erhalten. In den andern Fällen musste die Reaktion in Alkohol unter Zusatz von etwas Pyridin oder Natriumacetat durchgeführt werden.

Versuche zur Kondensation mit Cyanessigester, Cumaranon, Dibenzoylmethan, Barbitursäure und Rhodanin haben einstweilen noch nicht zum Erfolg geführt. In reiner Form gefasst wurden die Trienmerocyanine aus Malodinitril, p-Nitrobenzylcyanid und Indandion.

Zur Synthese der nächsthöheren vinylenhomologen Merocyanine, also der Tetraenmerocyanine, benutzten wir das Acetanilidsalz des Trienaldehyds ($n = 2$,

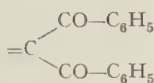
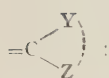
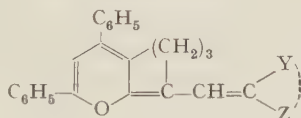
⁷⁾ H. D. KIRNER & R. WIZINGER, *Helv.* **44**, 1766 (1961).

$A = -N(COCH_3)C_6H_5$)⁷⁾. Die Kondensationen mussten auch hier in Alkohol unter Zusatz von etwas Pyridin oder Natriumacetat ausgeführt werden. Die Ausbeuten waren geringer als in den beiden vorhergehenden Reihen. Ausserdem war die Reinigung schwieriger. Einstweilen liegen die drei Tetraenmerocyanine aus Malodinitril, p-Nitrobenzylcyanid und Phenylmethylpyrazolon in reiner Form vor.

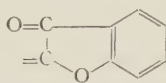
Einige weitere Produkte wurden in schön kristallisierter Form gefasst, doch sind die Analysenresultate noch etwas unschön.

Ähnlich wie bei den in Abhandlung II⁸⁾ aufgeführten unsymmetrischen Cyaninen zeigen auch bei den Merocyaninen die Absorptionskurven vielfach einen sehr unregelmässigen Verlauf. Die auf- und absteigenden Äste der Hauptbanden weisen oft Schultern auf, die Banden werden mit Verlängerung der Methinkette immer breiter, bei einem Teil der Substanzen ist der obere Kurventeil so flach, dass das Hauptmaximum nicht deutlich ausgeprägt ist. So erscheint eine eingehende Besprechung erst nach einer umfassenden quantitativen Bearbeitung der Spektren zulässig. Wir beschränken uns deshalb vorläufig darauf, die subjektiven Farbtöne der Benzollösungen anzugeben:

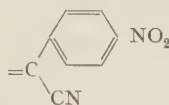
a) *Dienmerocyanine*:



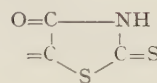
II blaustichig rot



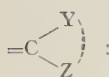
III rotstichig violett



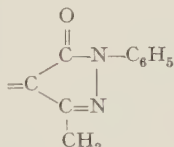
IV violett



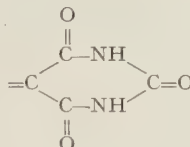
V violett



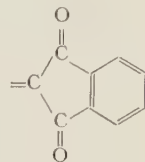
VI violett



VII blaustichig violett

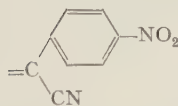
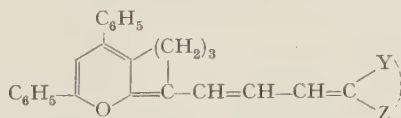


VIII blau



IX blau

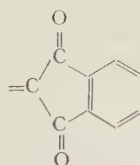
b) *Trienmerocyanine*:



X violettblau



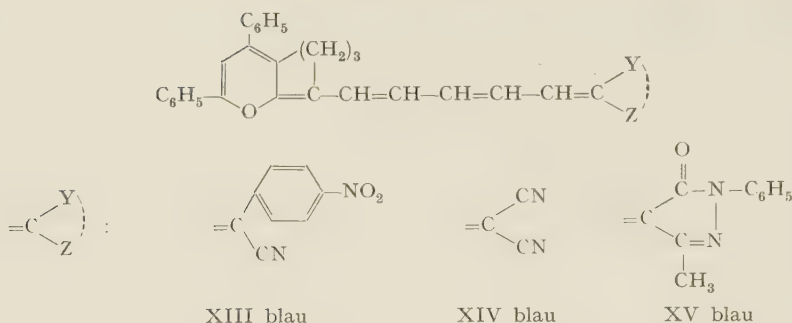
XI blau



XII blau

⁸⁾ H. D. KIRNER & R. WIZINGER, *Helv.* 44, 1773 (1961).

c) Tetraenmerocyanine



Die Trien- und Tetraenmerocyanine X–XV sind sämtlich blau mit nur relativ geringen Nuancenunterschieden. Dies rührt daher, dass die langwelligen Banden so breit sind, dass sie das rote und auch das grüne Drittel des Spektrums weitgehend absorbieren und nur das blaue Drittel stärker durchlassen. So kommen bei den Tetraenmerocyaninen die gegenüber den Trienmerocyaninen tatsächlich vorhandenen bathochromen Effekte im subjektiven Farbton nicht zum Ausdruck.

Zur systematischen Erfassung der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe wird es nötig sein, noch sehr viel weiteres Tatsachenmaterial beizubringen. Diese kurze Mitteilung soll lediglich dartun, dass nun eine neue Methode zur Synthese vinylenhomologer Ppyrlomerocyanine gefunden ist. Mit dem weiteren Ausbau des Gebietes haben wir begonnen und bitten die Fachgenossen, uns die ungestörte Bearbeitung überlassen zu wollen.

Experimenteller Teil

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrrolo)]-[dibenzoylmethan]-monomethin-merocyanin (II). 1,0 g 8-Äthoxymethylen-2,4-diphenyl-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorat⁷⁾ und 0,56 g Dibenzoylmethan in 35 ml Essigsäureanhydrid unter Zusatz von einigen Tropfen Pyridin 10 Min. zum Sieden erhitzen. Nach dem Erkalten mit 30 ml Wasser versetzen. Am andern Morgen Merocyanin abfiltrieren und mit Methanol kurz auswaschen. Aus Essigsäureanhydrid messingglänzende Kristalle, Smp. 224° (Zers.). Lösung in Benzol blautichig rot, in Pyridin blaurot, in Eisessig violettrot.

$C_{37}H_{28}O_3$ (520,6) Ber. C 85,35 H 5,42% Gef. C 85,28 H 5,35%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrrolo)]-[2-(3-cumaranon)]-monomethin-merocyanin (III). Analog II aus 1,0 g Äthoxymethylenkörper und 0,35 g Cumaranon. Statt Pyridin etwas Natriumacetat (wasserfrei). Öliges Rohprodukt wird nach mehrmaligem Verreiben mit Äther fest. Schwarzglänzende Nadeln. Smp. 225° (Zers.). Lösung in Benzol, Eisessig rotstichig violett, in Pyridin stumpfviolett.

$C_{30}H_{22}O_5$ (462,5) Ber. C 83,71 H 5,15% Gef. C 83,62 H 5,22%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrrolo)]-[p-nitrobenzylcyanin]-monomethin-merocyanin (IV). Analog II aus 1,0 g Äthoxymethylenkörper und 0,32 g p-Nitrobenzylcyanid. Statt Pyridin etwas Natriumacetat (wasserfrei). Grünglänzende Nadeln, Smp. 262° (Zers.). Lösung in Benzol, Pyridin, Eisessig violett.

$C_{30}H_{22}O_3N_2$ (458,5) Ber. C 78,57 H 4,84% Gef. C 78,51 H 4,76%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrrolo)]-[2-rhodaninsäure]-monomethin-merocyanin (V). 1,0 g Äthoxymethylenkörper und 0,3 g Rhodaninsäure in 25 ml Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen Pyridin 15 Min. zum Sieden erhitzen. Farbstoff scheidet sich schon in der Hitze aus. Nach dem Erkalten abfiltrieren, mit Äther waschen. Reinigung durch mehrfache Extraktion

mit Benzol in einer SOXHLET-Apparatur. Schwarzglänzende Nadelchen, Smp. 277° (Zers.). Lösung in Benzol violett, in Pyridin blauviolett, in Eisessig blau.

$C_{25}H_{19}O_2NS_2$ (429,5) Ber. C 69,91 H 4,46% Gef. C 70,23 H 4,45%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrrolyl)]-[malodinitril]-monomethin-merocyanin (VI). Analog II aus 1,0 g Äthoxymethylenkörper und 0,17 g Malodinitril. Messingglänzende Nadeln, Smp. 229° (Zers.). Lösung in Benzol, Eisessig, Pyridin rotviolett bis violett.

$C_{25}H_{18}ON_2$ (362,4) Ber. C 82,86 H 5,01% Gef. C 82,84 H 5,33%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrrolyl)]-[4-(1,3,5-phenylmethylpyrazolon)]-monomethin-merocyanin (VII). Analog II aus 1,0 g Äthoxymethylenkörper und 0,4 g Phenylmethylpyrazolon. Statt Pyridin etwas Natriumacetat (wasserfrei). Aus Nitromethan kupferglänzende dunkelbraune Nadeln, Smp. 232° (Zers.). Lösung in Benzol blautichig violett, in Eisessig und Pyridin blau.

$C_{32}H_{26}O_2N_4$ (470,5) Ber. C 81,68 H 5,57% Gef. C 81,62 H 5,57%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrrolyl)]-[3-barbitursäure]-monomethin-merocyanin (VIII). Analog II aus 1,0 g Äthoxymethylenkörper und 0,32 g Barbitursäure. Statt Pyridin etwas Natriumacetat (wasserfrei). Rohprodukt mit Methanol waschen, in Eisessig lösen, mit gleichem Volumen Äther überschichten. Reinprodukt mit heissem Äthanol auswaschen. Indigoblaue Kriställchen, Smp. 292°. Lösung in Benzol, Eisessig, Pyridin blau bis grünstichig blau.

$C_{26}H_{20}O_4N_2$ (424,4) Ber. C 73,57 H 4,46% Gef. C 73,54 H 4,45%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrrolyl)]-[2-(1,3-indandion)]-monomethin-merocyanin (IX). Analog II aus 1,0 g Äthoxymethylenkörper und 0,35 g Indandion. Statt Pyridin etwas Natriumacetat (wasserfrei). Rohprodukt mit Methanol auswaschen. Aus Äthanol messingglänzende Nadeln, Smp. 231° (Zers.). Lösung in Benzol, Eisessig, Pyridin rein blau.

$C_{31}H_{22}O_3$ (442,5) Ber. C 84,14 H 5,01% Gef. C 84,10 H 5,15%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrrolyl)]-[p-nitrobenzylcyanid]-trimethin-merocyanin (X). 0,57 g [8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrrolyl)]-[N-acetanilido]-trimethincyanin-perchlorat⁷) und 0,18 g p-Nitrobenzylcyanid in 30 ml Äthanol mit 0,1 g Natriumacetat (wasserfrei) 30 Min. zum Sieden erhitzen. Farbstoff scheidet sich schon in der Hitze aus. Aus Essigsäureanhydrid messingglänzende Nadeln, Smp. 244° (Zers.). Lösung in Benzol, Eisessig violettblau, in Pyridin blau.

$C_{32}H_{24}O_3N_2$ (484,5) Ber. C 79,32 H 4,99% Gef. C 79,37 H 4,98%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrrolyl)]-[malodinitril]-trimethin-merocyanin (XI). Analog X aus 0,57 g Dienaldehydderivat und 0,17 g Malodinitril. Erhitzungsdauer 15 Min. Rohprodukt mit Methanol auswaschen. Aus Essigsäureanhydrid goldglänzende braune Nadeln, Smp. 232° (Zers.). Lösung in Benzol violettblau, in Eisessig und Pyridin rein blau.

$C_{27}H_{20}ON_2$ (388,1) Ber. C 83,46 H 5,19% Gef. C 83,43 H 5,13%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrrolyl)]-[2-(1,3-indandion)]-trimethin-merocyanin (XII). 0,57 g Dienaldehydderivat und 0,15 g Indandion in 10 ml Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 0,1 ml Pyridin zum Sieden erhitzen. Sobald Lösung intensiv grün geworden ist (nach rund 10 Min.), erkalten lassen. Aus Essigsäureanhydrid messingglänzende Kristalle, Smp. 258° (Zers.). Lösung in Benzol, Eisessig, Pyridin blau.

$C_{33}H_{24}O_3$ (468,5) Ber. C 84,59 H 5,16% Gef. C 84,39 H 5,05%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrrolyl)]-[p-nitrobenzylcyanid]-pentamethin-merocyanin (XIII). 1,2 g [8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrrolyl)]-[N-acetanilido]-pentamethincyanin-perchlorat⁷) und 0,32 g p-Nitrobenzylcyanid in 50 ml Äthanol unter Zusatz von 1 ml Pyridin 30 Min. zum Sieden erhitzen. Aus Benzol messingglänzende Nadeln, Smp. 237° (Zers.). Lösung in Benzol, Eisessig, Pyridin blau.

$C_{34}H_{26}O_3N_2$ (510,6) Ber. C 79,98 H 5,13% Gef. C 79,99 H 5,19%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrrolyl)]-[malodinitril]-pentamethin-merocyanin (XIV). Analog XIII aus 1,2 g Trienaldehydderivat und 0,15 g Malodinitril. Statt 1 ml Pyridin 0,1 g Natriumacetat (wasserfrei). Aus Nitromethan metallisch grünglänzende Nadelchen, Smp. 209° (Zers.). Lösung in Benzol, Eisessig, Pyridin blau.

$C_{29}H_{22}O_2N_2$ (430,5) Ber. C 84,05 H 5,48% Gef. C 83,86 H 5,50%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[4-(1,3,5-phenylmethylpyrazolon)]-pentamethin-merocyanin (XV). Analog XIII aus 1,2 g Trienaldehydderivat und 0,35 g Phenylmethylpyrazolon. Statt 1 ml Pyridin 0,1 g Natriumacetat (wasserfrei). Umkristallisieren durch Überschichten der benzolischen Lösung mit Petroläther. Grüngoldene Kristalle, Smp. 227° (Zers.). Lösung in Benzol violettblau, in Eisessig und Pyridin rein blau.

$C_{36}H_{30}O_2N_2$ (522,6) Ber. C 82,67 H 5,82% Gef. C 82,74 H 5,87%

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Kondensation von Verbindungen mit reaktiver Methylengruppe mit geeigneten Derivaten des ω -Aldehyds aus 2,4-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzopyryliumsalz und seiner beiden nächsthöheren Vinylenhomologen werden Pyrilo-dien-, -trien- und -tetraen-merocyanine dargestellt.

Curriculum vitae

Am 7. September 1931 wurde ich, HANS-DIETER KIRNER, in Waldshut (Baden) als Sohn des Chefarztes Dr. Josef Kirner und seiner Ehefrau Helene, geb. Knippenberg, geboren.

Nach vier Jahren Volksschule besuchte ich von 1942 bis 1945 die Hochrheinschule in Waldshut, von 1946 bis 1951 die Realgymnasialabteilung des Kollegs St. Blasien und schloss mit dem Reifezeugnis ab. Im Wintersemester 1951/52 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel, wo ich mich dem Studium der Chemie als Hauptfach widmete. Als Nebenfächer wählte ich Physikalische Chemie, Mineralogie und Pharmakologie. Die vorliegende Arbeit begann ich im Dezember 1955 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. R. Wizinger, die experimentellen Arbeiten beendete ich im Dezember 1957. Die Nebenfächer bestand ich der Reihe nach: in physikalischer Chemie (1954), Mineralogie (1955) und Pharmakologie (1958).

